






USE OF FATTY ACID SALTS OF ALKOXYLATED OLIGOAMINES AS LUBRICITY IMPROVERS FOR PETROLEUM PRODUCTS






Patent number: WO0138463
Publication date: 2001-05-31
Inventor: OPPENLAENDER KNUT [DE]; BERGEMANN MARCO [DE]; MUNDINGER KLAUS [DE]; POSSELT DIETMAR [DE]; BRAND SIEGBERT [DE]; EISENBEIS ANSGAR [DE]
Applicant: BASF AG [DE]; OPPENLAENDER KNUT [DE]; BERGEMANN MARCO [DE]; MUNDINGER KLAUS [DE]; POSSELT DIETMAR [DE]; BRAND SIEGBERT [DE]; EISENBEIS ANSGAR [DE]
Classification:
- **international:** C10L1/22; C10L10/04
- **european:** C10L1/22A1B; C10L1/22A3B; C10L1/22P10; C10L10/04
Application number: WO2000EP11102 20001110
Priority number(s): DE19991055651 19991119

Also published as:

 EP1230330 (A1)
 EE200200256 (A)
 DE19955651 (A1)
 CA2388065 (A1)
 EP1230330 (B1)

more >>

Cited documents:

 US3429673
 DE1047526
 US3658707
 US3463622
 US2345199

more >>

Abstract of WO0138463

The invention relates to the use of fatty acid salts of alkoxyated oligoamines (I), whereby: A represents alkylene groups having 2 to 8 C atoms; R represents C7 to C23 alkyl groups or monounsaturated or polyunsaturated C7 to C23 alkenyl groups; Z represents C1 to C8 alkylene groupings, C3 to C8 cycloalkylene groupings or C6 to C12 arylene or aryl alkylene groupings; m represents 0 or a whole number ranging from 1 to 5, and the sum of all variables x has a value ranging from 50 % to 300 % of (m+3). Said fatty acid salts of alkoxyated oligoamines are used as lubricity improvers for petroleum products, especially for gasolines and middle distillates.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/38463 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10L 1/22, 10/04

67346 Speyer (DE). EISENBEIS, Ansgar [DE/DE];
Birkhahnweg 17, 49124 Georgsmarienhütte (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11102

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. November 2000 (10.11.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 55 651.2 19. November 1999 (19.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OPPENLÄN-
DER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Str. 23, 67061 Lud-
wigshafen (DE). BERGEMANN, Marco [DE/DE];
Theodor-Mommsen-Str. 13, 68766 Hockenheim (DE).
MUNDINGER, Klaus [DE/DE]; Schillerstr. 28, 67117
Limburgerhof (DE). POSSELT, Dietmar [DE/DE];
Ziegelhäuser Landstr. 7, 69120 Heidelberg (DE).
BRAND, Siegbert [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 6,

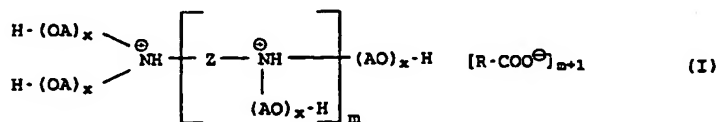
Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF FATTY ACID SALTS OF ALKOXYLATED OLIGOAMINES AS LUBRICITY IMPROVERS FOR PETRO-
LEUM PRODUCTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON FETTSÄURESALZEN VON ALKOXYLIERTEN OLIGOAMINEN ALS SCHMIER-
FÄHIGKEITSVERBESSERER FÜR MINERALÖLPRODUKTE



(57) Abstract: The invention relates to the use of fatty acid salts of alkoxyated oligoamines (I), whereby: A represents alkylene groups having 2 to 8 C atoms; R represents C₇ to C₂₃ alkyl groups or monounsaturated or polyunsaturated C₇ to C₂₃ alkenyl groups; Z represents C₁ to C₈ alkylene groupings, C₃ to C₈ cycloalkylene groupings or C₆ to C₁₂ arylene or aryl alkylene groupings; m represents 0 or a whole number ranging from 1 to 5, and the sum of all variables x has a value ranging from 50 % to 300 % of (m+3). Said fatty acid salts of alkoxyated oligoamines are used as lubricity improvers for petroleum products, especially for gasolines and middle distillates.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen der Formel (I), wobei A für Alkylen-
gruppen mit 2 bis 8 C-Atomen stehen, R C₇- bis C₂₃-Alkylgruppen oder ein- oder mehrfach ungesättigte C₇- bis C₂₃-Alkenylgruppen
bezeichnen, Z C₁- bis C₈-Alkylengruppierungen, C₃- bis C₈-Cycloalkylengruppierungen oder C₆- bis C₁₂-Arylen- oder -Arylalkylen-
gruppierungen bedeuten, m für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht und die Summe aller Variablen x einen Wert von 50 %
bis 300 % von (m+3) hat, als Schmierfähigkeitsverbesserer für Mineralölprodukte, insbesondere für Ottokraftstoffe und Mitteldestillate.

WO 01/38463 A1

Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen als Schmierfähigkeitsverbesserer für Mineralölprodukte

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen als Schmierfähigkeitsverbesserer für Mineralölprodukte, insbesondere für Ottokraftstoffe und
10 Mitteldestillate, vor allem Dieseldkraftstoffe, sowie Additivkonzentrate für solche Mineralölprodukte und derartige Mineralölprodukte selbst, welche diese Fettsäuresalze von alkoxylierten Oligoaminen enthalten.

15 Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase
20 verursacht werden.

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile un-
25 verbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritz-
30 systemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z.B.: M. Rosenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Derartige reinhaltende Kraftstoffadditive (Detergentien), die einer Vielzahl chemischer Substanzklassen wie Polyalkenaminen, Polyetheraminen, Polybuten-Mannich-Basen oder Polybutensuccinimiden
35 entstammen können, gelangen im allgemeinen in Kombination mit Trägerölen und teilweise weiteren Additivkomponenten wie Korrosionsinhibitoren und Demulgatoren zur Anwendung.

40 Ottokraftstoffe mit und ohne derartige Additivkomponenten zeigen jedoch meist ein unzureichendes und verbesserungsbedürftiges Verhalten bezüglich ihrer Schmierfähigkeits- und Verschleißschutzeigenschaften in Ottomotoren.

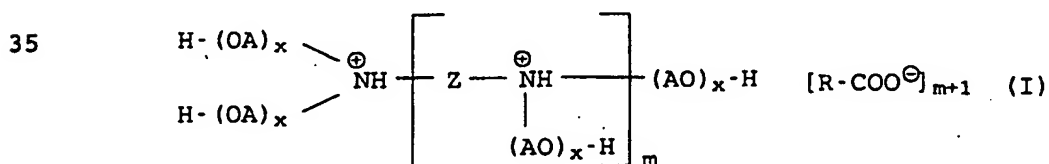
45

Auch die heutzutage immer mehr eingesetzten schwefelarmen Dieselmotorkraftstoffe zeigen Schmierfähigkeitsprobleme, die sich beispielsweise in einem erhöhten Verschleiß bei den Einspritzpumpen auswirken. Die Absenkung des Schwefelgehaltes in Dieselmotorkraftstoffen ist zur Verringerung bzw. Vermeidung von Schwefeldioxid- und Partikel-Emissionen erforderlich. Um niedrige Schwefelgehalte zu erzielen, müssen die Dieselmotorkraftstoffe hydriert werden. Dadurch werden auch polare und mehrkernige aromatische Komponenten im Kraftstoff zerstört, die die natürliche Schmierwirkung des Dieselmotorkraftstoffes bewirken. Somit besteht auch hier - wie bei den Ottomotorkraftstoffen - ein Bedarf nach Zusätzen, die die Schmierfähigkeit im Kraftstoff effizient erhöhen (auch als "Lubricity Additive" oder "Friction Modifier" bezeichnet).

Bislang für Ottomotorkraftstoffe bekannte schmierfähigkeitsverbessernde Zusätze sind beispielsweise Fettsäuren, wie z. B. in der WO 98/11175 beschrieben, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine und Hydroxyacetamide. Für Dieselmotorkraftstoffe werden insbesondere Fettsäuren und Fettsäurederivate, z. B. Ester von Glycerin mit ungesättigten Fettsäuren, oder Rizinusöl, wie in der EP-B 605 857 beschrieben, als schmierfähigkeitsverbessernde Zusätze verwendet.

Da die genannten Mittel des Standes der Technik jedoch in ihrem Eigenschaftsprofil, insbesondere hinsichtlich ihrer Schmier- und Verschleißschutzwirkung, noch verbesserungsbedürftig sind, lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, besser wirksame Schmierfähigkeitsverbesserer für Mineralölprodukte, insbesondere für Ottomotorkraftstoffe und Mitteldestillate, bereitzustellen.

Demgemäß wurde die Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I



in der die Variablen

A für Alkylengruppen mit 2 bis 8 C-Atomen stehen,

R C₇- bis C₂₃-Alkylgruppen oder ein- oder mehrfach ungesättigte C₇- bis C₂₃-Alkenylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können, bezeichnen,

5

Z C₁- bis C₈-Alkylengruppierungen, C₃- bis C₈-Cycloalkylengruppierungen oder C₆- bis C₁₂-Arylen- oder -Arylalkylengruppierungen bedeuten,

10 m für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht und

die Summe aller Variablen x einen Wert von 50% bis 300% von (m+3) hat,

15 als Schmierfähigkeitsverbesserer für Mineralölprodukte gefunden.

Die genannten Verbindungen der Formel I sind als solche bereits bekannt. In der US 4 131 583 werden Salze von insbesondere ungesättigten C₁₁- bis C₂₀-Carbonsäuren mit N,N,N',N'-Tetrahydroxyethyl-C₂-C₄-alkylendiaminen beschrieben, jedoch werden diese ausschließlich als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Beschichtungsmitteln für Metalloberflächen empfohlen.

Aus der JP-A 11/050076 ist bekannt, daß N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin in Gegenwart von Fettsäuren wie Stearinsäure oder Ölsäure in wässrigen Schmierölszusammensetzungen wie Schneideöl oder Mahlöl die Rostbildung und den Pilzbefall verhindert und die Zusammensetzung stabilisiert. Eine Verbesserung der Schmierwirkung wird hierin nicht erwähnt.

30

Aus der JP-A 11/209773 sind wässrige Gleitmittel für Förderbänder bei der Abfüllung von Flaschen mit Getränken bekannt, welche Fettsäuresalze von Alkanolaminen wie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin enthalten. Als Fettsäuren werden beispielsweise Palmitinsäure, Tetradecansäure, Ölsäure und Laurinsäure genannt.

Unter Mineralölprodukten sollen hier Kraftstoffe, Betriebstoffe, Brennstoffe und Schmieröle verstanden werden, die jedoch nicht nur auf Erdöl sondern auch teilweise oder vollständig auf synthetischen und/oder natürlich vorkommenden Rohstoffen basieren. Beispiele für derartige Rohstoffe sind Erdgas, Methanol, Ethanol, Steinkohle-Verflüssigungsprodukte oder Rapsöl, welche zu Kraftstoffen verarbeitet oder in Kraftstoffe auf Erdöl-Basis eingearbeitet werden. Die bezeichneten Mineralölprodukte sind in der Regel praktisch wasserfrei oder enthalten Wasser zumindest nur in untergeordneten Mengen. Beispiele für wasserhaltige Mineralölpro-

dukte sind Kraftstoffemulsionen wie Diesel/Wasser-Emulsionen, die üblicherweise bis zu ca. 35 Gew.-% Wasser enthalten können. Für die vorliegende Erfindung bevorzugte Mineralölprodukte sind zum einen Ottokraftstoffe und zum anderen Mitteldestillate wie insbesondere 5 sonderere Dieselmotortreibstoffe.

Die Alkylengruppierung A leitet sich vorzugsweise von entsprechenden Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid und cis- oder trans-2,3-Butylenoxid ab. Sie kann jedoch 10 auch für 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen oder 1,8-Octylen stehen. A kann ebenfalls eine Mischung aus verschiedenen der genannten Gruppierungen darstellen. Besonders bevorzugt werden für A Ethylen-, 1,2-Propylen- oder 1,2-Butylen-Gruppen.

15 Der im Carboxylat-Anion auftretende längerkettige Rest R bezeichnet beispielsweise verzweigte oder vorzugsweise lineare C₇- bis C₂₃-, vorzugsweise C₁₁- bis C₂₁-, vor allem C₁₅- bis C₁₉-Alkylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können. Beispiele für zugrundeliegende Carbonsäuren sind Octansäure, 2-Ethylhexan- 20 säure, Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, iso-Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure) und Eicosansäure. Die genannten Säuren können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Es können auch Mischungen der genannten Säuren den Carboxylat-Anionen zugrundeliegen. 25

Der im Carboxylat-Anion auftretende längerkettige Rest R bezeichnet jedoch vorzugsweise ein- oder mehrfach ungesättigte C₇- bis 30 C₂₃-Reste, insbesondere ein- oder mehrfach ungesättigte C₁₁- bis C₂₁-, vor allem C₁₅- bis C₁₉-Alkenylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können. Diese ungesättigten Reste sind vorzugsweise linear. Bei mehrfach ungesättigten Alkenylgruppen enthalten diese vorzugsweise zwei oder drei Doppelbindungen. Beispiele 35 für zugrundeliegende Carbonsäuren sind Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolsäure und Linolensäure. Besonders gute Ergebnisse erzielt man mit Ölsäure. Es können auch Mischungen solcher ungesättigten Carbonsäuren untereinander und auch mit den oben genannten gesättigten Carbonsäuren den Carboxylat-Anionen zugrundeliegen. 40 Derartige Mischungen sind beispielsweise Tallöl, Tallölfettsäure und Rübölfettsäure. Die genannten ungesättigten Carbonsäuren und die genannten Mischungen sind in der Regel natürlichen Ursprungs.

45 Die Variable Z bedeutet insbesondere C₁- bis C₄-Alkylengruppierungen wie Methylen, 1,2-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen oder 2,3-Butylen, C₅- bis C₆-Cycloalkylengruppierungen wie 1,3-Cyclo-

pentyliden oder 1,3- oder 1,4-Cyclohexyliden oder C₆- bis C₈-Arylen- oder -Arylalkylengruppierungen wie 1,3- oder 1,4-Phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen oder 1,3- oder 1,4-Bismethylenphenylen.

5 Die Variable Z bedeutet jedoch vorzugsweise Polymethylengruppierungen der Formel $-(CH_2)_n-$ mit $n = 2$ bis 8, insbesondere mit $n = 2$ bis 6, also insbesondere 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen und 1,6-Hexylen, daneben aber auch 1,7-Heptylen und 1,8-Octylen.

10

Steht die Variable m für 0, liegen in der Regel, abhängig von der Summe (Σ) aller Variablen x, Mischungen aus Mono-, Di- und/oder Trialkanolaminen oder reine Trialkanolamine den erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuresalzen als kationische Komponente zugrunde.

15 Beispiele für solche Alkanolamine sind Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin sowie die zugehörigen Mischungen. In dieser Gruppe ist das Ölsäuresalz von Triethanolamin ($\Sigma x = 3$) von besonderem Interesse.

20

Die Variable m steht jedoch vorzugsweise für die Zahl 1 oder 2. Für $m = 1$ liegen vollständig und/oder teilweise alkoxylierte Alkylendiamine wie 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin oder 1,4-Butylendiamin zugrunde. Für $m = 2$ liegen meist vollständig

25 und/oder teilweise alkoxylierte Dialkylentriamine wie Di-(1,2-ethylen)-triamin, Di-(1,3-propylen)-triamin oder Di-(1,4-butylen)-triamin zugrunde. In dieser Gruppe sind die Bis-Ölsäuresalze von N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxyethyl)-1,2-ethylendiamin ($\Sigma x = 4$) und N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxypro-
30 pyl)-1,2-ethylendiamin ($\Sigma x = 4$) sowie die Tris-Ölsäuresalze von mit 4 bis 5 mol Ethylenoxid oder 1,2-Propylenoxid umgesetztem Di-(1,2-ethylen)-triamin von besonderem Interesse.

Es ist jedoch auch möglich, höhere Homologe der genannten Alkylendiamine und Dialkylentriamine wie beispielsweise Triethylentramin ($m = 3$), Tetraethylenpentamin ($m = 4$) oder Pentaethylenhexamin ($m = 5$) als Aminkomponente für die erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuresalze zugrundezulegen.

40 Die Anzahl der eingeführten Alkylenoxid-Einheiten (OA) pro Amin-Molekül kann der Anzahl der N-H-Bindungen im zugrundeliegenden Amin entsprechen ($\Sigma x = m+3$). Es können jedoch auch mehr oder weniger OA-Einheiten eingebaut werden. Bei überstöchiometrischem Einbau ist eine Dreifachalkoxylierung pro N-H-Bindung [300% von
45 ($m+3$)] im Hinblick auf die Eigenschaften der resultierenden Fettsäuresalze eine Obergrenze. Bei unterstöchiometrischem Einbau ist eine im statistischen Mittel 50%ige Alkoxylierung [50% von ($m+3$)]

eine entsprechende Untergrenze, hierbei liegen dann meist Mischungen aus Spezies mit verschiedenen hohen Alkoxylierungsgraden vor.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform hat die Summe (Σ) aller Variablen x einen Wert von 75% bis 125% von $(m+3)$.

Die erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I lassen sich üblicherweise leicht durch Alkoxylierung der zugrundeliegenden Amine nach üblichen Methoden und nachfolgende Neutralisation mit den Fettsäuren der Formel $R-COOH$ herstellen.

Bei Verwendung von C_2 - bis C_4 -Alkylenoxiden wird die Alkoxylierung zweckmäßigerweise für die Einführung der ersten Alkylenoxid-Einheit in die N-H-Bindung in Gegenwart von geringen Mengen Wasser (meist 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Amin) ohne Katalysator bei Temperaturen von 80 bis 140 °C und für die Einführung weiterer Alkylenoxid-Einheiten unter Ausschluß von Wasser in Gegenwart von basischen Katalysatoren wie Alkalimetallhydroxiden, z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, bei Temperaturen von 100 bis 150°C durchgeführt.

Die Neutralisation erfolgt in der Regel durch Erhitzen des so erhaltenen alkoxylierten Amins mit der entsprechenden stöchiometrischen oder leicht unterstöchiometrischen Menge (d.h. 90 bis 100 %, insbesondere 95 bis 100 % der Theorie) an Fettsäure auf Temperaturen von 30 bis 100°C, insbesondere 40 bis 80°C, für eine Zeitdauer von 15 Minuten bis 10 Stunden, insbesondere 30 Minuten bis 5 Stunden. Die Neutralisationsreaktion sollte so geführt werden, daß keine Carbonsäureester-Anteile im Produkt entstehen. In vielen Fällen können sowohl das alkoxylierte Amin als auch die Fettsäure als Flüssigkeiten eingesetzt werden, was die Umsetzung zum entsprechenden Fettsäuresalz besonders einfach gestaltet. Die Reihenfolge des Zusammengebens von alkoxyliertem Amin und Fettsäure ist unkritisch, d.h. man kann sowohl das alkoxylierte Amin vorlegen und die Fettsäure zugeben als auch die Fettsäure vorlegen und das alkoxylierte Amin zugeben.

Es ist im Prinzip jedoch auch möglich, das alkoxylierte Amin und die Fettsäure als Einzelkomponenten den Additivkonzentraten oder den Mineralölprodukten zuzugeben und die Salzbildung dort erfolgen zu lassen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I erfordert meist deutlich weniger Aufwand und Energie als bei üblichen Schmierfähigkeitsverbesserern des Standes der Technik, insbesondere bei solchen auf Basis von Ami-

den oder Estern, bei deren Herstellung in der Regel höhere Temperaturen, längere Reaktionszeiten und aufwendige Aufarbeitungsarbeiten zur Abtrennung von unerwünschten Nebenprodukten, die insbesondere bei Kondensationsreaktionen auftreten, notwendig sind.

5

Die beschriebenen Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I eignen sich in hervorragender Weise als Schmierfähigkeitsverbesserer ("Lubricity Additive", "Friction Modifier") in Mineralölprodukten, insbesondere in Ottokraftstoffen und in Mitteldestillaten,

10 vor allem Dieselkraftstoffen. Die Fettsäuresalze I sind im allgemeinen hochwirksam und damit breit einsetzbar. Bei Einsatz der Fettsäuresalze I wird die Neigung zum Auftreten von Verschleiß in den Teilen der mit den Mineralölprodukten betriebenen Maschinen und Aggregate deutlich gemindert.

15

Die erfindungsgemäß in Ottokraftstoffen verwendeten Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I können in vorteilhafter Weise mit im Prinzip allen üblichen Ottokraftstoffadditiven kombiniert eingesetzt werden.

20

Übliche Ottokraftstoffadditive mit Detergenzwirkung sind beispielsweise:

(a) Polyisobutenamine, welche gemäß der EP-A 244 616 durch Hydroformylierung von hochreaktivem Polyisobuten des zahlengemittelten Molgewichtes von 300 bis 5000 und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylenaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin erhältlich sind;

25

(b) Poly(iso)butenamine, welche durch Chlorierung von Polybutenen oder Polyisobutenen mit Doppelbindungen überwiegend in der β - und γ -Position und anschließende Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben unter (a) genannten Polyaminen erhältlich sind;

30

(c) Poly(iso)butenamine, welche durch Oxidation von Doppelbindungen in Poly(iso)butenen mit Luft oder Ozon zu Carbonyl- oder Carboxylverbindungen und anschließende Aminierung unter reduzierenden (hydrierenden) Bedingungen erhältlich sind;

35

(d) Polyisobutenamine, welche gemäß der DE-A 196 20 262 aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlich sind;

40

45

- (e) gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthaltende Polyisobutenamine, welche gemäß der WO-A 97/03946 durch Umsetzung von Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff und anschließende Hydrierung dieser Umsetzungsprodukte erhältlich sind;
- (f) Hydroxylgruppen enthaltende Polyisobutenamine, welche gemäß der EP-A 476 485 durch Umsetzung von Polyisobutenepoxiden mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind;
- (g) Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C_2 - bis C_{30} -Alkanolen, C_6 - bis C_{30} -Alkandiolen, Mono-, Di- oder Tri- C_2 - bis C_{30} -alkylaminen, C_1 - bis C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder C_1 - bis C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxyl- bzw. Aminogruppe und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind - derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften;
- (h) "Polyisobuten-Mannichbasen", welche insbesondere gemäß EP-A 831 141 oder gemäß den deutschen Patentanmeldungen Az. 199 48 111.3 und 199 48 114.8 durch Umsetzung von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Aldehyden und Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind;
- (i) Polypropylenamine gemäß WO 94/24231, welche durch metallocenkatalysierte Propen-Oligomerisierung und nachfolgend die oben unter (a) genannten Schritte der Hydroformylierung und reduktiven Aminierung erhältlich sind;
- (j) Carbonsäureestergruppen enthaltende Additive, vorzugsweise auf Basis von Estern aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkoholen oder Polyolen, insbesondere solchen mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100°C, wie sie in DE-A 38 38 918 beschrieben sind, als Beispiele können hier Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und iso-Tridecanols genannt werden - derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften;
- (k) Imide, Amide, Ester und Ammonium- und Alkalimetallsalze von Polyisobutenbernsteinsäureanhydriden, welche aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten und Maleinsäureanhydrid auf thermischem Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind und insbesondere in Form der Derivate mit

aliphatischen Polyaminen eingesetzt werden können - derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A 4 849 572 beschrieben.

5 Übliche Ottokraftstoffadditive mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung sind beispielsweise:

(l) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze enthaltende Additive, insbesondere wie die in der
10 EP-A 307 815 beschriebenen Copolymeren von C₂-C₄₀-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamtmolmasse von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind;

15

(m) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze enthaltende Additive, insbesondere wie die in der
EP-A 639 632 beschriebenen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze von Sulfobernsteinsäurealkylestern.

20

Neben und zusammen mit den genannten Ottokraftstoffadditiven (a) bis (m) können weitere übliche Trägeröle, Additivkomponenten und Hilfsmittel mit den Fettsäuresalzen der allgemeinen Formel I zum Einsatz in Ottokraftstoffen kombiniert werden.

25

Als übliche Trägeröle für Ottokraftstoffadditive sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 500 bis 2000", synthetische Trägeröle auf Basis von Olefinpolymerisaten mit M_N =
30 400 bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), von Polyalphaolefinen oder Poly-internalolefinen sowie synthetische Trägeröle auf Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole zu nennen. Natürlich können auch Gemische der genannten Trägeröle eingesetzt
35 werden.

Als mineralische Trägeröle und/oder Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel für Ottokraftstoffadditive sind auch bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen wie Kerosin, Naphtha oder
40 Brightstock geeignet. Weiterhin eignen sich hierfür aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische (aliphatische) Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole.

Von besonderer Bedeutung als Trägeröle für Ottokraftstoffadditive
45 sind hier Polyetherole, welche durch Umsetzung von C₂- bis C₃₀-Alkanolen, C₆- bis C₃₀-Alkandiolen, Mono-, Di- oder Tri-C₂- bis C₃₀-alkylaminen, C₁- bis C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁- bis

C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxyl- bzw. Aminogruppe erhältlich sind. Insbesondere sind hier alkoholgestartete Polyetherole mit etwa 10 bis 35, insbesondere 15 bis 30 Propylen- und/oder Butylenoxid-Einheiten zu nennen, als Starteralkohole eignen sich hierbei insbesondere lineare oder verzweigte C₆- bis C₁₅-Alkanole.

Weitere übliche Additivkomponenten und Hilfsmittel für Ottokraftstoffe sind Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz, Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl sowie Farbstoffe (Marker). Als Lösungsvermittler werden oft mittelkettige lineare oder verzweigte Alkanole (mit etwa 6 bis 12 C-Atomen) verwendet, z. B. 2-Ethylhexanol. Manchmal werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

Die erfindungsgemäß in Ottokraftstoffen verwendeten Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I können auch zusammen mit anderen hierfür üblichen Schmierfähigkeitsverbesserern wie bestimmten Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureestern, Bis(hydroxyalkyl)fettaminen oder Hydroxyacetamiden eingesetzt werden.

Die als Korrosionsinhibitoren oder Schmierfähigkeitsverbesserer verwendeten Carbonsäuren oder Fettsäuren können als monomere oder oligomere, insbesondere dimere Species vorliegen. Es können auch Mischungen aus monomeren und dimeren und gegebenenfalls höheren oligomeren Species vorliegen.

Bevorzugt werden Kombinationen der erfindungsgemäß in Ottokraftstoffen verwendeten Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I mit den Detergentien der oben genannten Gruppen (a), (d) und (g), insbesondere mit Polyisobutenaminen der Gruppe (a). Besonders geeignete Polyisobutenamine (a) sind hierbei solche, die durch Hydroformylierung von hochreaktivem Polyisobutenen des zahlengemittelten Molekulargewichtes von 500 bis 2300, insbesondere 800 bis 1500, vor allem 900 bis 1200, und nachfolgende reduktive Aminierung mit Ammoniak hergestellt werden. Die Polyisobutenamine (a) werden vorzugsweise zusammen mit Trägerölen, beispielsweise Polyetherolen oder aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, und gegebenenfalls mit den vorgenannten Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien bzw. Stabilisatoren, Demulgatoren, Antista-

tikmittel, Metallocenen und/oder Farbstoffen eingesetzt. Als ein typisches Beispiel für ein solches Polyisobutenamin (a) ist das unter der Handelsbezeichnung Kerocom® PIBA von BASF Aktiengesellschaft vertriebene Produkt zu nennen.

5

Als Ottokraftstoffe können alle handelsüblichen Ottokraftstoffzusammensetzungen zum Einsatz kommen. Als typischer Vertreter soll hier der marktübliche Eurosuper Grundkraftstoff gemäß EN 228 genannt werden. Weiterhin ist hier auch die in der deutschen Patentanmeldung Az. 199 05 211.5 beschriebene Ottokraftstoffzusammensetzung von Interesse.

Die erfindungsgemäß in Mitteldestillaten verwendeten Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I können in vorteilhafter Weise in allen üblichen Mitteldestillaten eingesetzt werden.

Zu diesen Mitteldestillaten, von denen Dieselkraftstoffe die wichtigste Gruppe darstellen, zählen Erdölraffinate, die üblicherweise einen Siedebereich von 100 bis 400°C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360°C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch sogenannte "Ultra Low Sulphur Diesel" oder "City Diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345°C und einen Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285°C und einen Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Darüber hinaus können diese Mitteldestillate auch Heizöle mit einem Schwefelgehalt von maximal 0,20 Gew.-%, insbesondere maximal 0,10 Gew.-%, sowie Flugkraftstoffe sein.

Die genannten Destillate setzen sich üblicherweise aus Komponenten zusammen, die man aus der atmosphärischen oder Vakuumdestillation von Erdöl erhält oder die aus Konversionsprozessen anfallen, z. B. Kracker-, Koker- oder Visbreakergasöl.

Die genannten Mitteldestillate, vor allem Dieselkraftstoffe, zeichnen sich durch einen niedrigen Schwefelgehalt aus, in der Regel von maximal 0,05 Gew.-%, insbesondere maximal 0,02 Gew.-%, vor allem maximal 0,005 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt maximal 0,001 Gew.-%.

40

Die erfindungsgemäß in Mitteldestillaten, vor allem Dieselkraftstoffen, verwendeten Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I können hierin als flüssige Reinsubstanzen oder als flüssige Konzentrate in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingearbeitet werden. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel können hierbei im Prinzip alle oben als derartige Mittel für die Anwendung mit Ottokraftstoffadditiven genannten Substanzen verwendet werden. Insbe-

sonders geeignet sind Mineralölschnitte wie Naphtha, Kerosin, Dieselkraftstoff sowie aromatische Kohlenwasserstoffe wie Solvent Naphtha schwer, Solvesso® oder Shellsol®. Diese Konzentrate können Lösungen oder Dispersionen sein, wobei klare Lösungen bevorzugt werden. Es können auch Mischungen der genannten Lösungs- oder Verdünnungsmittel verwendet werden.

Durch Verwendung der genannten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, insbesondere in Gew.-Verhältnis zu den Fettsäuresalzen I von 1:10 bis 10:1, insbesondere von 1:4 bis 4:1, vor allem von 1:2 bis 2:1, kann die Löslichkeit der erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I verbessert werden. Solche Lösungen bzw. Verdünnungen sind dann vorteilhaft, wenn das Mitteldestillat bereits weitere Additive enthält, wenn die Einmischtemperaturen niedrig liegen, wenn die Dosiereinrichtung nicht auf niedrige Dosiermengen ausgerichtet ist oder wenn Mischungen mit anderen Mitteldestillaten hergestellt werden sollen.

Die erfindungsgemäß in Mitteldestillaten verwendeten Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I können in vorteilhafter Weise mit im Prinzip allen üblichen Mitteldestillat- bzw. Dieselkraftstoffadditiven kombiniert eingesetzt werden.

Übliche Mitteldestillat- bzw. Dieselkraftstoffadditive sind in diesem Zusammenhang insbesondere Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Dehazer, Demulgatoren, Schaumverhinderer ("Antifoam"), Antioxidantien, Metalldeaktivatoren, multifunktionelle Stabilisatoren, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Farbstoffe, Marker, Lösungsvermittler, Antistatika, andere übliche Lubricity Additive sowie die Kälteeigenschaften verbessernde Additive wie Fließverbesserer ("MDFI"), Paraffindispersatoren ("WASA") und deren Kombination ("WAFI").

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist auch ein Verfahren zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Mineralölprodukten, insbesondere von Ottokraftstoffen und Mitteldestillaten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Mineralölprodukten wirksame Mengen an Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I 1 bis 6 zugibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Additivkonzentrate für Mineralölprodukte, insbesondere für Ottokraftstoffe und Mitteldestillate, welche die Fettsäuresalze von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I in Mengen von 0,05 bis 50, insbesondere 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Konzentrate, enthalten. Diese Konzentrate enthalten üblicherweise auch die oben aufgeführten weiteren Additive, Trägeröle, Lösungs-

oder Verdünnungsmittel und/oder Hilfsmittel. Im Falle von Additivkonzentraten für Ottokraftstoffe sind dies insbesondere Detergentien und/oder ventilsitzverschleißhemmende Mittel, vor allem die oben aufgeführten Additive (a) bis (m), sowie weitere hierfür
5 übliche Komponenten und Hilfsmittel, insbesondere Trägeröle, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien bzw. Stabilisatoren, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene und Farbstoffe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Mineralöl-
10 produkte, insbesondere Ottokraftstoff- und Mitteldestillatzusammensetzungen, welche die Fettsäuresalze von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I in wirksamen Mengen enthalten. Unter wirksamen Mengen sind in der Regel sowohl bei Otto- als auch bei Dieselkraftstoffzusammensetzungen 1 bis 1000 Gew.-ppm, insbe-
15 sondere 5 bis 500 Gew.-ppm, vor allem 10 bis 250 Gew.-ppm, besonders bevorzugt 20 bis 100 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, zu verstehen. Diese Mineralölprodukte, insbesondere die Ottokraftstoff- und Mitteldestillatzusammensetzungen, enthalten üblicherweise neben den erfindungsgemäß
20 in ihnen verwendeten Fettsäuresalzen I die oben aufgeführten Additive, Additivkomponenten und Hilfsmittel.

Die Fettsäuresalze von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I sind bereits in geringen Konzentrationen in den Mineral-
25 ölprodukten als Schmierfähigkeitsverbesserer hochwirksam und beugen dem Verschleiß in den Teilen der mit den Mineralölprodukten betriebenen Maschinen und Aggregaten, beispielsweise in Kraftstoffeinlaßsystemen oder Einspritzpumpen, effektiv vor.

Weiterhin weisen die Fettsäuresalze von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I eine gute Schmierölverträglichkeit auf, was insbesondere bei der Verwendung in Dieselkraftstoffen von Bedeutung ist. Durch die Wechselwirkung von bislang eingesetzten sauren Schmierfähigkeitsverbesserern (wie dimeren Fettsäuren) mit
35 basischen Bestandteilen von Schmieröl, welches in Otto- und Dieselmotoren bekanntermaßen mit dem Kraftstoff in Kontakt steht, können sich entsprechende Salze im Kraftstoff und an unerwünschten Stellen des Motors oder des Einspritzsystems abscheiden und Störungen hervorrufen. Dieser Nachteil wird durch die erfindungs-
40 gemäße Verwendung der Fettsäuresalze von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I vermieden.

Auch neigen die erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuresalze von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I praktisch
45 nicht zu unerwünschter Emulsionsbildung in den Mineralölprodukten und sind ausreichend hydrolysestabil.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu beschränken.

Herstellungsbeispiele

5

Beispiel 1: Herstellung des Bis-Ölsäuresalzes von N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxypropyl)-1,2-ethyldiamin

58,4 g (0,2 mol) N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxypropyl)-1,2-ethy-
10 lndiamin (hergestellt durch übliche Umsetzung von 1,2-Ethylen-
diamin mit 4 mol Propylenoxid in Gegenwart von ca. 3 Gew.-% Was-
ser, bezogen auf die Menge des eingesetzten Amins, bei 100 bis
110°C) wurden auf eine Temperatur von 60-80°C erwärmt und inner-
halb von zwei Stunden unter Rühren mit 110,4 g (0,4 mol) Ölsäure
15 versetzt. Dabei fiel der pH-Wert nicht unter 7. Anschließend
wurde im angegebenen Temperaturintervall 2 Stunden nachgerührt.
Das erhaltene Produkt hatte einen N-Titer von 2,39 mMol/g (ber.
2,37 mMol/g).

20 Beispiel 2: Herstellung des Bis-Ölsäuresalzes von N,N,N',N'-Te-
trakis-(2'-hydroxyethyl)-1,2-ethyldiamin

Die Titelverbindung wurde in Analogie zu Beispiel 1 mit der ana-
logenen Mengen an N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxyethyl)-1,2-ethylen-
25 diamin hergestellt.

Anwendungsbeispiele

Beispiel 3: Bestimmung der Reibverschleißwerte in Ottokraftstoff
30

Zur Überprüfung des Schmierfähigkeit bzw. des Verschleißes in Ot-
tokraftstoffen wurde ein High Frequency Reciprocating Rig
(HFRR)-Gerät der Fa. PCS Instruments, London, verwendet. Die Meß-
bedingungen wurden auf den Einsatz von Ottokraftstoffen angepaßt.
35 Die Anwendbarkeit dieser Testmethode für Ottokraftstoffe ist
durch die Literaturstellen D. Margaroni, Industrial Lubrication
and Tribology, Vol. 50, No. 3, May/June 1998, pp. 108-118, und W.
D. Ping, S. Korcek, H. Spikes, SAE Techn. Paper 962010, pp. 51-59
(1996) belegt.

40

Der hierbei eingesetzten Ottokraftstoffe (OK) (typische Otto-
kraftstoffe nach EN 228) wurden vor den Messungen destillativ
schonend auf 50 Vol.-% eingengt. Dieser 50%ige Rückstand diente
bei der Überprüfung im Verschleißmeßgerät zur Ermittlung des
45 Blindwertes. Zu diesem Rückstand wurden entsprechend der unten
aufgeführten Beispiele die weiteren Additive gegeben und die
Reibverschleißwerte wurde nach der oben angegebenen Methode be-

stimmt. Die resultierenden Reibverschleißwerte (R) sind in Mikrometer (μm) angegeben; je geringer dieser Wert ist, desto geringer ist der auftretende Verschleiß.

- 5 Der 50 vol.-%ige Rückstand eines Eurosuper-Ottokraftstoffes OK1 ergab im HFRR-Test einen Blindwert von $R = 873 \mu\text{m}$, der 50 vol.-%ige Rückstand eines vergleichbaren Eurosuper-Ottokraftstoffes OK2 ergab im HFRR-Test einen Blindwert von $R = 754 \mu\text{m}$. Die Zugabe von 500 mg/kg eines handelsüblichen Ottokraftstoffadditiv-
- 10 Paketes P1 (auf Basis eines Polyisobutenamin-Detergenzes, eines synthetischen Trägeröles und eines üblichen Korrosionsinhibitors) bzw. eines handelsüblichen Ottokraftstoffadditiv-Paketes P2 (analog zu P1 jedoch mit einem anderen synthetischen Trägeröl) hierzu führte jeweils zu Reibverschleißwerten in der gleichen Größenord-
- 15 nung. Die Zugabe von jeweils 50 mg/kg der erfindungsgemäßen Schmierfähigkeitsverbesserer aus den Beispielen 1 und 2 oder von aus dem Stand der Technik bekannten Schmierfähigkeitsverbesserern resultierte in entsprechend niedrigeren Werten, wobei die erfindungsgemäßen Produkte denen des Standes der Technik meist deutlich überlegen waren. Die erzielten Werte sind nachfolgend in Ta-
- 20 belle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Reibverschleißwerte R in Ottokraftstoff

25 zugegebene Additive	OK	R [μm]
keine	OK1	873
500 mg/kg Paket P1	OK1	853
30 500 mg/kg Paket P1 + 50 mg/kg Produkt aus Beispiel 2	OK1	686
keine	OK2	754
35 500 mg/kg Paket P1	OK2	717
500 mg/kg Paket P1 + 50 mg/kg Produkt aus Beispiel 1	OK2	593
40 500 mg/kg Paket P1 + 50 mg/kg Produkt aus Beispiel 2	OK2	634
500 mg/kg Paket P1 + 50 mg/kg 45 Vergleichsprodukt	OK2	659

	500 mg/kg Paket P2	OK2	775
	500 mg/kg Paket P2 + 50 mg/kg Produkt aus Beispiel 1	OK2	680
5	500 mg/kg Paket P2 + 50 mg/kg Produkt aus Beispiel 2	OK2	633
	500 mg/kg. Paket P2 + 50 mg/kg		
10	Vergleichsprodukt	OK2	684

Als Vergleichsprodukt wurde jeweils ein handelsüblicher auf Tal-
lölfettsäure basierender Schmierfähigkeitsverbesserer gemäß WO
98/11175 verwendet.

15

Beispiel 4: Bestimmung der Reibverschleißwerte in Dieselkraft-
stoffen

Standard Lubricity-Tests wurden mit einem HFRR-Gerät der Fa. PCS
20 Instruments, London, durchgeführt, bei denen eine Stahlkugel auf
einer Stahlplatte im Testkraftstoff reibt. ISO 12156-1 beschreibt
diese Methode und hat Eingang in die Dieselnorm EN 590-1999 ge-
funden. Als Limit ist hierbei ein Abrieb auf der Stahlkugel von
maximal 460 µm festgelegt. Unadditivierte schwefelarme Diesel-
25 kraftstoffe können Reibverschleißwerte R von typischerweise 400
bis 700 µm haben.

Die in der nachfolgenden Tabelle 2 genannten Test-Dieselmacht-
stoffe (DK1 bis DK4) wiesen die angegebenen Charakteristika auf.

30

Tabelle 2: Charakteristika der Test-Dieselmachtstoff

		DK 1	DK 2	DK 3	DK 4
35	Qualität	EN 590	EN 590	EN 590	C-DK MK 1
	Schwefelgehalt	180	700	430	6
	Dichte	841,3	835,6	830,6	810,6
	CP	-6	-6	-7	-31
40	CFPP	-9	-10	-10	-32
	Siedeanfang	170	176	175	184
	20%-Vol	235	214	218	219
	95%-Vol	363	352	343	280
45	Siedeende	371	370	356	289

Der Schwefelgehalt wurde gemäß EN ISO 14 596 bestimmt.

Es wurden folgende Dieselmkraftstoffadditive eingesetzt:

Additiv A:

erfindungsgemäß eingesetztes Produkt aus Beispiel 2 (unverdünnt)

5

Additiv B:

erfindungsgemäß eingesetztes Produkt aus Beispiel 1 (unverdünnt)

Additiv C:

- 10 als Vergleich handelsüblicher Schmierfähigkeitsverbesserer auf Basis einer Mischung aus einem sterisch gehinderten Alkylphenol und einer langkettigen Carbonsäure

Additiv D:

- 15 als Vergleich handelsüblicher Schmierfähigkeitsverbesserer auf Basis einer Mischung aus einem Carbonsäureamid und einem natürlichen Fettsäureester

Additiv E:

- 20 als Vergleich handelsüblicher Schmierfähigkeitsverbesserer auf Basis einer Mischung aus Glycerinmonooleat und Glycerinmonolinolat

Additiv F:

- 25 als Vergleich handelsüblicher Schmierfähigkeitsverbesserer auf Basis einer Mischung langkettiger Carbonsäuren

Die nachfolgende Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Reißverschleißwerte R in den Test-Dieselmkraftstoffen. Es wird
30 deutlich, daß die Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Produkte A und B die der Marktprodukte C bis F übertrifft.

Tabelle 3:

Reißverschleißwerte R [μm] in Dieselmkraftstoff (WS 1,4-Werte gemäß HFRR nach ISO 12 156-1 bei 60°C)

	zugegebenes Additiv	DK1	DK2	DK3	DK4
40	keines	532 (0)	624 (0)	615 (0)	564 (0)
	Additiv A	389 (50)	375 (50) 363 (100)	399 (75)	358 (200)
	Additiv B	355 (50)	471 (50) 359 (100)	401 (75)	388 (200)
45	Additiv C	436 (50)	455 (50) 330 (100)	-	435 (200) 453 (250)
	Additiv D	517 (50)	474 (150) 252 (200)	-	518 (150) 387 (200)

zugegebenes Additiv	DK1	DK2	DK3	DK4
Additiv E	471 (50)	473 (100) 282 (50)		578 (250) 350 (350)
5 Additiv F	-	-	421 (75)	-

Die in Klammern angegebenen Werte geben die jeweilige Dosiermenge in Vol.-% an.

10 Beispiel 5: Schmierölverträglichkeit

Die Neigung eines Additives, mit Schmieröl unlösliche Niederschläge zu bilden, kann mit verschiedenen genormten Labortests überprüft werden. Hier wurde der nach DGMK vorgeschriebene Test angewandt (Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Forschungsbericht 531 "Aufstellung eines Kriterienkataloges zur Testung von Lubricity Additiven in Dieselmotoren für den Raffinerieeinsatz", Hamburg 1998). Hierbei werden 10 ml Motorenöl (CEC RL 189; SAE 15W40) und 10 ml Additiv in einem 500 ml-Kolben homogenisiert. Nach 72 Stunden bei 90°C wird abgekühlt und optisch bewertet. Diese Mischung füllt man mit Dieselmotorenöl auf 500 ml auf und filtriert über einen 0,8 µm-Filter (SEDAB-Vorschrift). Das Auftreten von Gel oder Sediment sowie die Überschreitung einer Filtrationszeit von 300 Sekunden führt zum "Fail". "Pass" bedeutet dagegen, daß der Test erfüllt ist.

Die nachfolgende Tabelle 4 mit den Ergebnissen dieses Tests illustriert, daß die erfindungsgemäß verwendeten Schmierfähigkeitsverbesserer A und B keine negativen Wechselwirkungen mit Schmieröl erwarten lassen.

Tabelle 4: Schmierölverträglichkeitstests nach DGMK FB 531

Additiv	nach 72 h bei 90°C	Filtrationszeit [sec]	Bewertung
ohne	-	112	-
Additiv A	klar	86	Pass
40 Additiv B	klar	89	Pass
Additiv D (zum Vergleich)	trüb	> 300	Fail
45 Additiv G (zum Vergleich)	trüb, nicht homogen, gelartige Teilchen	> 1800	Fail

Als weiteres Vergleichs-Additiv G wurde eine handelsübliche di-
mere Fettsäure verwendet.

5

10

15

20

25

30

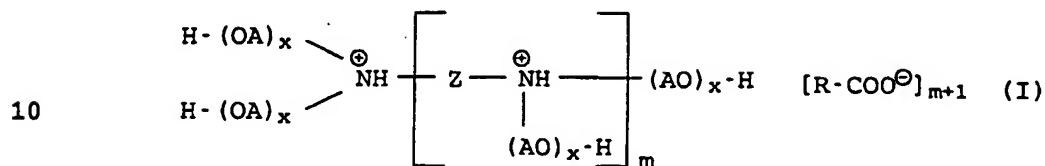
35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen
5 der allgemeinen Formel I



in der die Variablen

15

A für Alkylengruppen mit 2 bis 8 C-Atomen stehen,

20

R C₇- bis C₂₃-Alkylgruppen oder ein- oder mehrfach ungesättigte C₇- bis C₂₃-Alkenylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können, bezeichnen,

25

Z C₁- bis C₈-Alkylengruppierungen, C₃- bis C₈-Cycloalkylengruppierungen oder C₆- bis C₁₂-Arylen- oder -Arylalkylengruppierungen bedeuten,

m für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht und

die Summe aller Variablen x einen Wert von 50% bis 300% von (m+3) hat,

30

als Schmierfähigkeitsverbesserer für Mineralölprodukte.

2. Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen
35 der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1, bei denen die Variablen A für 1,2-Ethylen-, 1,2-Propylen- oder 1,2-Butylen-Gruppen stehen.

3. Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen
40 der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die Variablen R ein- oder mehrfach ungesättigte C₁₅- bis C₁₉-Alkenylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können, bezeichnen.

45

4. Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die Variablen Z Polymethylengruppierungen der Formel $-(CH_2)_n-$ mit $n = 2$ bis 6 bedeuten.
- 5
5. Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen die Variable m für die Zahl 1 oder 2 steht.
- 10 6. Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen die Summe aller Variablen x einen Wert von 75% bis 125% von $(m+3)$ hat.
- 15 7. Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 6 als Schmierfähigkeitsverbesserer in Ottokraftstoffen und Mitteldestillaten.
- 20 8. Verfahren zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Mineralölprodukten, insbesondere von Ottokraftstoffen und Mitteldestillaten, dadurch gekennzeichnet, daß man den Mineralölprodukten wirksame Mengen an Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zugibt.
- 25
9. Additivkonzentrate für Mineralölprodukte, insbesondere für Ottokraftstoffe und Mitteldestillate, enthaltend Fettsäuresalze von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 in Mengen von 0,05 bis 50 Gew.-%.
- 30
10. Mineralölprodukte, insbesondere Ottokraftstoff- und Mitteldestillatzusammensetzungen, enthaltend in wirksamen Mengen Fettsäuresalze von alkoxylierten Oligoaminen der allgemeinen Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.
- 35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/EP 00/11102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10L1/22 C10L10/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 429 673 A (REESE GUNTER ET AL) 25 February 1969 (1969-02-25) the whole document	9, 10
X	DE 10 47 526 B (SOCONY MOBIL OIL COMP.) 24 December 1958 (1958-12-24) the whole document	9, 10
X	US 3 658 707 A (DELAFIELD DAVID JAMES ET AL) 25 April 1972 (1972-04-25) column 2, line 14 -column 4, line 32; claims 1,2	9, 10
A	US 3 463 622 A (GRAVEN TOM ET AL) 26 August 1969 (1969-08-26)	
A	US 2 345 199 A (HODSON) 28 March 1944 (1944-03-28)	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 March 2001

Date of mailing of the international search report

13/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/EP 00/11102

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 November 1999 (1999-11-30) & JP 11 209773 A (ASAHI DENKA KOGYO KK), 3 August 1999 (1999-08-03) cited in the application abstract ----	
A	DE 24 26 114 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 2 January 1975 (1975-01-02) ----	
A	GB 767 596 A (THE DOW CHEM. COMP.) 6 February 1957 (1957-02-06) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11102

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3429673	A	25-02-1969	BE 696437 A DE 1521777 A FR 1517433 A GB 1140019 A NL 6703634 A	02-10-1967 18-09-1969 21-06-1968 15-01-1969 06-10-1967
DE 1047526	B		NONE	
US 3658707	A	25-04-1972	BE 739045 A DE 1946239 A DK 128688 B FR 2018439 A GB 1241327 A JP 49045771 B NL 6914044 A SE 365815 B	18-03-1970 26-03-1970 17-06-1974 29-05-1970 04-08-1971 06-12-1974 23-03-1970 01-04-1974
US 3463622	A	26-08-1969	NONE	
US 2345199	A	28-03-1944	NONE	
JP 11209773	A	03-08-1999	NONE	
DE 2426114	A	02-01-1975	FR 2231739 A GB 1415638 A IT 1012921 B NL 7407200 A,B, US 3897349 A	27-12-1974 26-11-1975 10-03-1977 03-12-1974 29-07-1975
GB 767596	A		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11102

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10L1/22 C10L10/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C10L C10M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 429 673 A (REESE GUNTER ET AL) 25. Februar 1969 (1969-02-25) das ganze Dokument ---	9,10
X	DE 10 47 526 B (SOCONY MOBIL OIL COMP.) 24. Dezember 1958 (1958-12-24) das ganze Dokument ---	9,10
X	US 3 658 707 A (DELAFIELD DAVID JAMES ET AL) 25. April 1972 (1972-04-25) Spalte 2, Zeile 14 - Spalte 4, Zeile 32; Ansprüche 1,2 ---	9,10
A	US 3 463 622 A (CRAVEN TOM ET AL) 26. August 1969 (1969-08-26) ---	
A	US 2 345 199 A (HODSON) 28. März 1944 (1944-03-28) ---	
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/03/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De La Morinerie, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30. November 1999 (1999-11-30) & JP 11 209773 A (ASAHI DENKA KOGYO KK), 3. August 1999 (1999-08-03) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	
A	DE 24 26 114 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 2. Januar 1975 (1975-01-02) ---	
A	GB 767 596 A (THE DOW CHEM. COMP.) 6. Februar 1957 (1957-02-06) -----	

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Klass. Aktenzeichen

PCT/EP 00/11102

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3429673 A	25-02-1969	BE 696437 A DE 1521777 A FR 1517433 A GB 1140019 A NL 6703634 A	02-10-1967 18-09-1969 21-06-1968 15-01-1969 06-10-1967
DE 1047526 B		KEINE	
US 3658707 A	25-04-1972	BE 739045 A DE 1946239 A DK 128688 B FR 2018439 A GB 1241327 A JP 49045771 B NL 6914044 A SE 365815 B	18-03-1970 26-03-1970 17-06-1974 29-05-1970 04-08-1971 06-12-1974 23-03-1970 01-04-1974
US 3463622 A	26-08-1969	KEINE	
US 2345199 A	28-03-1944	KEINE	
JP 11209773 A	03-08-1999	KEINE	
DE 2426114 A	02-01-1975	FR 2231739 A GB 1415638 A IT 1012921 B NL 7407200 A,B, US 3897349 A	27-12-1974 26-11-1975 10-03-1977 03-12-1974 29-07-1975
GB 767596 A		KEINE	